

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2001-158812

(43)Date of publication of application : 12.06.2001

(51)Int.CI.

C08F291/00
B29B 9/06
C08F299/02
C08J 3/12
C08J 3/24
// B29K 9/06
B29K 23:00
B29K 25:00
B29K 67:00
B29K 75:00
B29K 77:00
C08L 53:02

(21)Application number : 2000-284625

(71)Applicant : RIKEN VINYL INDUSTRY CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.2000

(72)Inventor : TASAKA MICHIHISA

YAMANAKA TOSHIMI

(30)Priority

Priority number : 11270773 Priority date : 24.09.1999 Priority country : JP

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER RESIN COMPOSITION FOR POWDER MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic elastomer resin composition for powder molding, having fluidity suitable for powder slash molding, and capable of providing a molded product having flexible feeling and excellent scratch resistance.

SOLUTION: This thermoplastic elastomer resin composition for the powder molding is characterized in that (h) a compound represented by the general formula, $H_2C=CH-CH_2-O-(CnH_2nO)m-X$ (X is H or $CH=CH_2$) is subjected to the undermentioned dynamic cross-linking or is kneaded with the composition obtained by the dynamic cross-linking in a thermoplastic resin composition comprising the composition obtained by subjecting (a) a block copolymer comprising a polymer block A and a polymer block B, (b) a softening agent, (c) a peroxide-decomposing type olefinic resin, (d) an unsaturated glycidyl compound, (e) an unsaturated carboxylic acid and (f) a liquid polybutadiene, to the dynamic cross-linking, and (g) at least one material selected from polyester, polyurethane and polyamide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-158812

(P2001-158812A)

(43)公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 F 291/00

B 29 B 9/06

C 08 F 299/02

C 08 J 3/12

3/24

識別記号

F I

テマコト⁸(参考)

C 08 F 291/00

B 29 B 9/06

C 08 F 299/02

C 08 J 3/12

3/24

Z

CEQ

CEQZ

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-284625(P2000-284625)

(22)出願日 平成12年9月20日 (2000.9.20)

(31)優先権主張番号 特願平11-270773

(32)優先日 平成11年9月24日 (1999.9.24)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000250384

理研ビニル工業株式会社

東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号

(72)発明者 田坂 道久

東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号

理研ビニル工業株式会社内

(72)発明者 山仲 稔美

東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号

理研ビニル工業株式会社内

(74)代理人 100085545

弁理士 松井 光夫

(54)【発明の名称】 粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

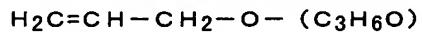
【課題】 粉末スラッシュ成形に適する流動性を有し、及び、柔らかい感触および優れた耐傷つき性を有する成形品を与える粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (a)重合体ブロックAと、重合体ブロックBとからなるブロック共重合体 (b)軟化剤 (c)パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂 (d)不飽和グリシジル化合物 (e)不飽和カルボン酸 (f)液状ポリブタジエンを動的架橋に付して得られる組成物、及び (g)ポリエステル重合体、ポリウレタン重合体、及びポリアミド重合体、から成る群から選ばれる少なくとも一つの物質を含む熱可塑性エラストマー樹脂組成物において、(h)下記一般式で表される化合物

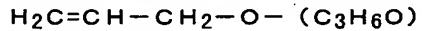
$H_2C=CH-CH_2-O-(C_nH_2nO)_m-X$
(XはHまたはCH=CH₂である)を前記動的架橋に付して、又は、前記動的架橋に付して得られる組成物と混練して得られることを特徴とする粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも下記成分、(a)ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体、及び／又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体100重量部、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤20～300重量部、(c)パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又はパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂を含む共重合体10～150重量部、(d)不飽和グリシル化合物0.01～1.5重量部、(e)不飽和カルボン酸又はその誘導体0.01～1.5重量部、(f)液状ポリブタジエン1～30重量部、を動的架橋に付して得られる組成物、及び(g)ポリエステル重合体又は共重合体、ポリウレタン重合体又は共重合体、及びポリア



(数平均分子量は1,200～1,800である)



(数平均分子量は2,500～3,500である)

【請求項3】請求項1または2に記載の粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物を水中カット法により成形して得られるところの、長径が400μm以下であり且つ長径対短径の比が3：1～1：1である粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂粒状体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粉末成形用の熱可塑性エラストマー樹脂に關し、より詳細には粉末スラッシュ成形に適する流動性を有する熱可塑性エラストマー樹脂組成物、および該組成物からの粉末成形用樹脂粒状体に關する。

【0002】

【従来の技術】自動車内層部品、例えばインストルメントパネル、コンソールボックス等、の表皮を作るため、粉末スラッシュ成形法が広く採用されている。従来、成形体表面に皮シボやステッチを設けることができ、ソフトな感触の成形体を与えることから、ポリ塩化ビニル系樹脂が使用されていた。しかし、近年、環境問題の観点から、該ポリ塩化ビニル系樹脂に代えて、熱可塑性エラストマーまたは熱可塑性ウレタン樹脂が使用されるようになっている。

【0003】粉末スラッシュ成形法では、射出成形などに比べて樹脂に与えられる剪断力が小さい。そのため、金型全体に亘って均一な厚みを形成するよう、溶融した樹脂が良い流動性を示す必要がある。ところが、熱可塑性エラストマー又は熱可塑性ウレタン樹脂を用いた場合には、ポリ塩化ビニル系樹脂に比べて金型温度を相当高く、例えば約300℃に設定しなければ、十分な流動性を得ることができない。かかる高温への加熱および該高温からの冷却が繰り返される結果、金型が金属疲労によっ

ミド重合体又は共重合体から成る群から選ばれる少なくとも一つの物質10～2500重量部、を含む熱可塑性エラストマー樹脂組成物において、(h)下記一般式で表される化合物10～200重量部。

【化1】 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- (\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_{m-\text{X}}$
(nは2～5であり、 C_nH_{2n} は分岐を有していてよく、XはHまたは $\text{CH}=\text{CH}_2$ であり、mは繰り返し単位の数であり、及び、該化合物の数平均分子量は200～6,000である)を前記動的架橋に付して、又は、前記動的架橋に付して得られる組成物と混練して得られることを特徴とする粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【請求項2】成分(h)が、下記式(I)又は(II)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【化2】

(I)

【化3】

(II)

で速く劣化するという問題がある。そこで、より低い金型温度でも良い流動性を示す熱可塑性エラストマーが求められている。

【0004】熱可塑性エラストマーの流動性を上げるために、軟化剤を配合する方法がある。軟化剤としては、非芳香族系のゴム用軟化剤、例えばパラフィン系軟化剤、が従来使用されている。しかし、これらの軟化剤では、金型温度をより低くすると、樹脂の十分な流動性が得られなくなる。

【0005】他方、従来の熱可塑性エラストマーから得られる成形体は、表面を触ったときの柔らかさが不足し、また、表面の耐傷付き性が悪いため、表面塗装を施さなければならないという問題がある。これらの点を改良するために、熱可塑性エラストマーにポリウレタン樹脂等を配合することが知られている(例えば、特開平第10-310617号公報)。しかし、それらの組成物に含有される軟化剤はポリウレタン樹脂等に対する相溶性があまり良くなく、流動性を増すために添加量を増すと成形品の表面にブリードアウトするという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、粉末スラッシュ成形における上記流動性の問題を解決することを目的とする。さらに、柔らかい感触および優れた耐傷つき性を有する成形品を与える粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物を提供することを目的とする。

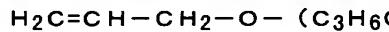
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々検討した結果、特定の構造を有する化合物を配合すると、ブリードアウトの問題が起こることなく、樹脂の流動性を顕著に向上させることができることを見出し本発明に至った。すなわち、本発明は、少なくとも下記成分、

(a)ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック

Aの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体、及び／又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体100重量部、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤20～300重量部、(c)パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又はパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂を含む共重合体10～150重量部。

(d)不飽和グリシル化合物0.01～15重量部、(e)不飽和カルボン酸又はその誘導体0.01～15重量部、(f)液状ポリブタジエン1～30重量部、を動的架橋に付して得られる組成物、及び(g)ポリエステル重合体又は共重合体、ポリウレタン重合体又は共重合体、及びポリアミド重合体又は共重合体から成る群から選ばれる少なくとも一つの物質10～250重量部、を含む熱可塑性エラストマー樹脂組成物に



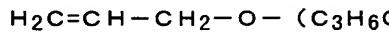
(数平均分子量は2,500～3,500である)さらに、本発明は、上述のいずれかの粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物を水中カット法により成形して得られるところの、長径が400μm以下であり且つ長径対短径の比が3:1～1:1である粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂粒状体にも関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物における特徴である成分(h)から説明する。

成分(h)

本発明における成分(h)は、下記の構造を有する化合物である。



(数平均分子量は2,500～3,500である)

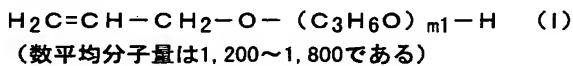
なお、該数平均分子量は、ポリスチレンを基準として求められた相対的な値である。該化合物を配合することによって、組成物の溶融粘度が低下し、従って、従来の熱可塑性エラストマーよりも低い金型温度、例えば220°C～280°C、であっても十分な流動性が得られる。さらに、該化合物は各種(g)成分とも相溶性がよく、特に、(g)成分として熱可塑性ウレタン樹脂を用いた場合には流動性向上効果が大きい。加えて、該化合物はブリードアウトし難い。本発明を限定する趣旨でなくこの理由を推測すると、該化合物の少なくとも一の末端に在る2重結合が、エラストマーの動的架橋時、または、ポリウレタン樹脂等との混練時に樹脂成分と反応するためであると考えられる。

【0009】成分(h)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、10～200重量部であり、好ましくは20～150、より好ましくは25～150重量部である。上記下限値未満であると、流動性増加効果が不十分であり、一方、上記上限値を超えると、ブリードアウトする場合がある。該成分(h)は、成分(a)～(f)を動的架橋に付す段階で、または、上記成分を動

おいて、(h)下記一般式で表される化合物10～200重量部、

【化4】 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- (\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_{m-X}$
(nは2～5であり、C_nH_{2n}Oは分岐を有していてよく、XはHまたはCH=CH₂であり、mは繰り返し単位の数であり、及び、該化合物の数平均分子量は200～6,000である)を前記動的架橋に付して、又は、前記動的架橋に付して得られる組成物と混練して得られることを特徴とする粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物である。上記成分(h)が、下記式(I)又は(II)で表される化合物であることが好ましい。

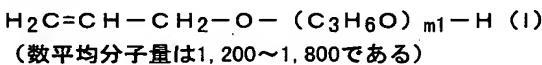
【化5】



【化6】

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- (\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_{m_2-X}$
上式において、nは2～5であり、C_nH_{2n}Oは分岐を有していてよい。また、m₂はC_nH_{2n}Oの繰り返し単位数であり、及び、該化合物の数平均分子量は200～6,000である。さらに、-Xは-Hまたは-CH=CH₂である。特に、下記式(I)又は(II)で表される化合物が好ましい。

【化8】



【化9】

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{m_2}-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (\text{II})$
的架橋に付した後に成分(g)と同時に混練し、もしくは、成分(g)を配合した後に混練してもよい。成分(a)～(f)を動的架橋に付す段階で添加すると、成形品表面のべとつきも低減されるので好ましい。

【0010】(a)成分ブロック共重合体

本発明における成分(a)は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体又はこれを水素添加して得られるもの、あるいはこれらの混合物であり、例えば、A-B-A、B-A-B-A、A-B-A-B-Aなどの構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体あるいは、これらの水素添加されたもの等を挙げることができる。上記(水添)ブロック共重合体(以下、(水添)ブロック共重合体とは、ブロック共重合体及び／又は水添ブロック共重合体を意味する)は、ビニル芳香族化合物を5～60重量%、好ましくは、20～50重量%含む。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAは好ましくは、ビニル芳香族化合物のみから成るか、)ブロック共重合体(以下、(水添)ブロック共重合体とは、ブロック共重合体及び

／又は水添ブロック共重合体を意味する)は、ビニル芳香族化合物を5～60重量%、好ましくは、20～50重量%含む。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAは好ましくは、ビニル芳香族化合物のみから成るか、またはビニル芳香族化合物が50重量%を超えるか、好ましくは70重量%以上と(水素添加された)共役ジエン化合物(以下、(水素添加された)共役ジエン化合物とは、共役ジエン化合物及び／又は水素添加された共役ジエン化合物を意味する)との共重合体ブロックである。(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは好ましくは、(水素添加された)共役ジエン化合物のみから成るか、または(水素添加された)共役ジエン化合物が50重量%を超えるか、好ましくは70重量%以上とビニル芳香族化合物との共重合体ブロックである。これらのビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA、(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBのそれぞれにおいて、分子鎖中のビニル化合物または(水素添加された)共役ジエン化合物の分布がランダム、テーパード(分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少する)、一部ブロック状またはこれらの任意の組合せでなっていてもよい。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA或いは(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBが2個以上ある場合には、それぞれが同一構造であっても異なる構造であってもよい。

【0011】(水添)ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -第3ブチルスチレンなどのうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、1, 3-ペントジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンなどのうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソブレンおよびこれらの組合せが好ましい。

【0012】共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおけるミクロ構造は任意に選ぶことができる。ブタジエンブロックにおいては、1, 2-ミクロ構造が20～50%、特に25～45%が好ましい。ポリイソブレンブロックにおいては、該イソブレン化合物の70～100重量%が1, 4-ミクロ構造を有し、かつ該イソブレン化合物に基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。

【0013】上記の構造を有する本発明に供する(水添)ブロック共重合体の重量平均分子量は、好ましくは5, 000～1, 500, 000、より好ましくは10, 000～550, 000、さらに好ましくは100, 000～550, 000、特に好ましくは100, 000～400, 000の範囲である。分子量分布(重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n))は好ましくは10以下、更に好ましくは5

以下、より好ましくは2以下である。(水添)ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分歧状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

【0014】これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラー型触媒を用い、不活性溶媒中にてブロック重合させて得ることができる。上記方法により得られたブロック共重合体に、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下にて水素添加することにより水添ブロック共重合体が得られる。

【0015】上記(水添)ブロック共重合体の具体例としては、SBS、SIS、SEBS、SEPS等を挙げることができる。本発明において、特に好ましい(水添)ブロック共重合体は、スチレンを主体とする重合体ブロックAと、イソブレンを主体としかつイソブレンの70～100重量%が1, 4-ミクロ構造を有し、かつ該イソブレンに基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたところの重合体ブロックBとからなる重量平均分子量が50, 000～550, 000の水添ブロック共重合体である。更に好ましくは、イソブレンの90～100重量%が1, 4-ミクロ構造を有する上記水添ブロック共重合体である。

【0016】(b)成分 非芳香族系ゴム用軟化剤
本発明における成分(b)としては、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤を用いることができる。ゴム用として用いられる鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者の組み合わされた混合物であって、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものをパラフィン系とよび、ナフテン環炭素数が30～40%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区別されている。

【0017】本発明における成分(b)として用いられる鉱物油系ゴム用軟化剤は上記区分でパラフィン系およびナフテン系のものである。芳香族系の軟化剤は、その使用により成分(a)が可溶となり、架橋反応を阻害し、得られる組成物の物性の向上が困難ないので好ましくない。成分(b)としては、パラフィン系のものが好ましく、更にパラフィン系の中でも芳香族環成分の少ないものが特に好ましい。

【0018】これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37. 8°Cにおける動的粘度が20～500cS、流動点が-10～-15°C、引火点(COC)が170～300°Cを示す。

【0019】成分(b)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、20～300重量部、好ましくは、40～300重量部、更に好ましくは、80～200重量部、より好ましくは100～170重量部である。300重量部を越える配合は、軟化剤のブリードアウトを生

じやすく最終製品に粘着性を与えるおそれがあり、機械的性質も低下せしめる。また、配合量が20重量部未満では、得られる組成物の成形性が失われることになる。成分(c)は、重量平均分子量が100~2,000のものが好ましい。

【0020】(c)成分 パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂及び/又はそれを含む共重合体

本発明における成分(c)は、得られる組成物中のゴム分散を良好にし、成形品の外観を良好にする効果を有する。成分(c)の配合量は、成分(a)100重量部に対して10~150重量部好ましくは25~100重量部である。10重量部未満では、得られるエラストマー組成物の成形性が悪化し、150重量部を越えた場合は、得られるエラストマー組成物の柔軟性及びゴム弾性が悪化する。

【0021】本発明における成分(c)として適したパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂は、13C-核磁気共鳴吸収法によるペントッド分率において r_{rrrr}/r_{mmmm} が20%以上であり、かつ示差走査熱量測定法により求められる融解ピーク温度(T_m)が150°C以上及び融解エンタルピー(ΔH_m)100J/g以下のものである。好ましくは、 T_m が150°C~167°C、 ΔH_m が25mJ/mg~83mJ/mgの範囲のものである。結晶化度は T_m 、 ΔH_m から推定することができる。 T_m 及び ΔH_m が上記範囲以外のものでは、得られるエラストマー組成物の、100°C以上におけるゴム弾性が改良されない。

【0022】パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂は、次の2種類を組み合わせて用いるのが好ましい。高分子量のホモ型のポリプロピレン、例えばアイソタクチックポリプロピレンやプロピレンと他の少量の α -オレフィン例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ベンテン等との共重合体が好ましい。該樹脂のMFR(ASTM-D-1238、L条件、230°C)は、好ましくは0.1~10g/10分、より好ましく3~8g/10分である。

【0023】パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂のMFRが0.1g/10分未満では、得られるエラストマーの成形性が低下し、MFRが10g/10分を越えると、得られるエラストマー組成物のゴム弾性が悪化するので好ましくない。

【0024】この他に、数平均分子量(M_n)が25,000以上で、かつ重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が7以下の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレンとメルトイソデックスが0.1~4g/10分の沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレンとからなるパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、極限粘度[η]が1.2dL/g以上の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレンと極限粘度[η]が0.5~9.0dL/gの沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレンとからなる

パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂を用いることができる。

【0025】成分(d)不飽和グリシジル化合物又はその誘導体

不飽和グリシジル化合物又はその誘導体を添加して動的架橋に付することで、樹脂組成物の耐油性、耐摩耗性が向上される。好ましくは分子中にオレフィンと共に重合し得る不飽和基とグリシジル基とを有するグリシジル化合物が用いられ、特に好ましくはグリシジルメタクリレート(GMA)が使用される。該不飽和グリシジル化合物又はその誘導体により、好ましくはポリエチレン及びポリプロピレン等が変性される。つまり成分(a)における水添ブロック共重合体のソフト成分、及び成分(c)のパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び/又はそれを含む共重合体が変性される。

【0026】成分(d)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、上限が15重量部、好ましくは10重量部であり、下限が0.01重量部、好ましくは0.1重量部、特に好ましくは3重量部である。上限を超えては、組成物の耐熱変形性、機械特性が悪化するばかりか、成分(g)を配合した際に、該成分の相溶性を改良する効果が認められなくなる。

【0027】成分(e) 不飽和カルボン酸又はその誘導体

不飽和カルボン酸又はその誘導体を添加して動的架橋に付することで、樹脂組成物の耐油性、耐摩耗性が向上される。好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ジカルボン酸又はその誘導体例えば酸、ハライド、アミド、イミド、無水物、エステル等が挙げられる。特に好ましくは無水マレイン酸(MAH)が用いられる。該不飽和カルボン酸又はその誘導体により、好ましくはポリプロピレン等が変性される。つまり成分(a)における水添ブロック共重合体のソフト成分、及び成分(c)のパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び/又はそれを含む共重合体が変性されると考えられる。

【0028】成分(e)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、上限が15重量部、好ましくは10重量部であり、下限が0.01重量部、好ましくは0.1重量部、特に好ましくは5重量部である。上限を超えては、組成物に激しい黄変が生じ、また、耐熱変形性、機械特性が悪化するばかりでなく、成分(g)を配合した際に、該成分の相溶性を改良する効果が認められなくなる。

【0029】成分(f)液状ポリブタジエン

液状ポリブタジエンは、主鎖の微細構造がビニル1,2-結合型、トランス1,4-結合型、シス1,4-結合型からなる、室温において透明な液状の重合体である。ここで、ビニル1,2-結合は30重量%以下であることが好ましく、ビニル1,2-結合が30重量%を超えては、得られる組成物の低温特性が低下するため好まし

くない。

【0030】該液状ポリブタジエンの数平均分子量は、上限が好ましくは5,000、更に好ましくは4,000であり、下限が好ましくは1,000、更に好ましくは3,000である。下限未満では、得られる組成物の耐熱変形性が低下し、上限を超えては、得られる組成物の相溶性が低下する。

【0031】また、液状ポリブタジエンは、エポキシ基、水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基から選ばれる1種又は2種以上の基を有する共重合性化合物であることが好ましい。なかでも、水酸基と共重合反応性不飽和二重結合とを有するものが特に好ましく、市販品としては、例えば、出光石油化学株式会社製R-45HT（商標）が挙げられる。

【0032】成分(f)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、上限が30重量部、好ましくは10重量部であり、下限が1重量部、好ましくは3重量部である。下限未満では添加の効果が認められず、上限を超えては組成物の機械的特性が悪化する。

【0033】(g)成分 ポリエステル系重合体及び共重合体、ポリアミド系重合体及び共重合体、又はポリウレタン系重合体及び共重合体

本発明における成分(g)として用いることができるポリエステル系重合体及び共重合体、ポリアミド系重合体及び共重合体、又はポリウレタン系重合体及び共重合体は、特に制限がなく、いずれの重合体又は共重合体も満足に使用できる。共重合体は、ブロック共重合体、グラフト共重合体でありうる。エラストマ一性を有することができるが好ましい。市販の上記の重合体も満足に使用できる。特に好ましくは、上記の共重合体である。更に、上記重合体又は共重合体は、単独で用いても組み合わせて用いても良い。例えば、ポリエステル系重合体及び共重合体としては、ハード成分が芳香族ポリエステルでソフト成分が脂肪族ポリエーテル、ハード成分が芳香族ポリエステルでソフト成分が脂肪族ポリエステル、ハード成分がポリブチレンナフタレートでソフト成分が脂肪族ポリエーテルからなる(共)重合体を挙げることができ、ポリアミド系重合体及び共重合体としては、6-ナイロン、6,6-ナイロン、4,6-ナイロン、6,10-ナイロンまたは6,12-ナイロンと、ハード成分がポリアミドでソフト成分がポリエーテルまたはハード成分がポリアミドでソフト成分がポリエーテルエステル(ポリアミドとしては6-アミド系または12-アミド系ポリアミドである)よりなるブロックエラストマーを挙げることができ、ポリウレタン系重合体及び共重合体としては、ラクトン系、エステル系、またはエーテル系(共)重合体を挙げることができる。

【0034】成分(g)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、下限値は10重量部以上、好ましくは100重量部以上、さらに好ましくは、500重量部以

上であり、上限値は2500重量部以下、好ましくは1500重量部以下である。特に、ポリエステル系重合体及び共重合体を配合する場合は、150重量部以上、ポリアミド系重合体及び共重合体を配合する場合は100重量部以上、ポリウレタン系重合体及び共重合体を配合する場合は200重量部以上、配合する事が好ましい。2500重量部を越えると、得られるエラストマ一組成物の柔軟性が低下し、ポリエステル系重合体またはポリアミド系重合体またはポリウレタン系重合体単体と大差がなくなる。成分(g)を配合することにより、得られる成形品の耐油性及び耐摩耗性、耐傷つき性が飛躍的に向上する。また、例えばポリウレタン系重合体及び共重合体を配合したエラストマ一を、オレフィンの芯材とウレタンフォームの中間発泡層からなる自動車内装部品の表皮として用いれば、一括粉碎してリサイクルできる。

【0035】有機パーオキサイド

本発明における動的架橋では、有機パーオキサイドが使用される。有機パーオキサイドとしては、例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシソブロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシソブロピルカーボネート、ジアセチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイドなどを挙げることができる。

【0036】これらのうち、臭気性、着色性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシソブロピル)ベンゼンが最も好ましい。

【0037】パーオキサイドの添加量は、成分(a)100重量部に対して、下限値は0.1~4.0重量部、好ましくは0.2~3.5重量部、さらに好ましくは0.6~3.0重量部である。前記下限値未満では、必要とする架橋が得られない。一方、前記上限値を越えると架橋が進みすぎて、架橋物の分散が悪くなる。

【0038】架橋助剤

本発明においては、動的架橋に際し架橋助剤を用いることが好ましい。用いられる架橋助剤の添加量の範囲は、添加時における成分(a)100重量部に対して、下限値は0.1重量部、好ましくは1.0重量部、より好ま

しくは2.0重量部であり、上限値は、10.0重量部、好ましくは8.0重量部、より好ましくは6.0重量部である。0.1重量部未満では、必要とする架橋が得られない。10重量部を越えると架橋効率が低下する。また、架橋助剤の添加量はパーオキサイド添加量の約1.0~3.0倍の割合が好ましい。

【0039】本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、ステアリン酸、シリコーンオイル等の離型剤、ポリエチレンワックス等の滑剤、顔料、アルミナ等の無機充填剤、抗酸化剤、発泡剤（有機系、無機系）、難燃剤（水和金属化合物、赤磷、ポリリン酸アンモニウム、アンチモン、シリコーン）などを配合することができる。

【0040】本発明の樹脂組成物は、例えば、以下の工程により製造することができる。まず、成分（a）～（f）および、随意に成分（h）に、架橋剤を加えて加熱下で混練する。好ましくは、架橋助剤も添加する。混練方法としては、ゴム、プラスチックなどで通常用いられる方法であれば満足に使用でき、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンパリーミキサーあるいは各種のニーダーなどが用いられる。この工程により、各成分が均一に分散された組成物を得ることができる。

【0041】次いで、上記工程で得られた組成物に、成分（g）を加えて混練する。成分（h）を上記動的架橋に付さない場合には、成分（g）と同時に成分（h）を混練してもよい。混練方法は、一般に、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンパリーミキサーあるいは各種のニーダーなどを用いて行うことができる。この工程で、各成分の分散がさらに進むと同時に、架橋反応が完了する。成分（g）をサイドフィードして動的架橋に付する工程と連続的に行なうと好都合である。

【0042】混練方法として、 L/D が4.7以上の二軸押出機やバンパリーミキサーを使用するすべての工程を連続的に行なうことができるので好ましい。また、例えば、二軸押出機にて混練する場合、スクリューの回転数は80~350 rpm、好ましくは80~200 rpmの条件で行なうと各成分の分散が良好で、物性の良好なものを得ることができる。

【0043】本発明は、上記のようにして得られる樹脂組成物の粒状体をも提供する。粉末スラッシュ成形方法では、粉末が複雑な形状の金型に均一に付着し且つ余剰分が除去され易いように、該粉末自体が優れた流動性を有する必要がある。本発明者らは、熱可塑性エラストマー樹脂を従来の粉末に代えて、所定の形状および大きさの粒状体にすることで、該流動性を飛躍的に向上させることを見出し、特許出願した（特願平11-139056号）。本発明の樹脂組成物も粒状体とすることにより、樹脂を型に付着させる際の粉体流動性が良くなる。

【0044】本発明の粒状体は、やや細長い粒である。実質的に球状であるから、良好な流動性が得られる。粒

の長径は、約20~30倍での写真映像における最も長い径（以下「長径」とする）を測定したものである。該長径の範囲は、成形型の形状、樹脂成分等に応じて適宜定めることができる。型に流した際にボイドができず、かつ、細部に流れ込むことができる程度に小さければよい。しかし、あまり小さないと流動性、または取り扱い上、従来の粉末と比べたときの利点がなくなると考えられる。自動車内装部品の粉末スラッシュ成形においては、400 μm 以下が好ましく、より好ましくは360 μm 以下である。また、写真映像において長径と直角方向の径で最も短いもの（「短径」とする）との比の範囲が、3:1以下、好ましくは2:1以下、更に好ましくは1.5:1以下である。

【0045】上記の粒状体は、水中カット法により製造することができる。水中カット法とは、熱可塑性エラストマー組成物を押出機ダイス穴から水中に押出し、該ダイスの極く近傍に設けられたブレードにより押出された樹脂を切断して粒状体を得る方法である。本発明においては、押出機ダイスに、例えば、Gala 社製のアンダーオーターペレタイジングシステムズ（Underwater Pelletizing Systems）を接続して、樹脂を押出して直後に冷却且つ切断する。本発明の大きさの粒状体を得るためには、ダイスの吐出口径が3 mm以下、好ましくは1.0 mm以下、さらに好ましくは0.3 mm以下である。また、ダイスの吐出口一個あたりの熱可塑性エラストマー組成物の吐出速度は通常30~10 kg/h、好ましくは20 kg/hにする。ブロッキングを防止するため、水の温度は、通常 5~80°C であり、好ましくは、5~40°C である。さらに、ブロッキング防止剤を水に添加してもよい。水中カット法以外の方法としては、溶融樹脂をスプレーあるいはアトマイザーで噴霧冷却して粒状体化する方法などがある。

【0046】

【実施例】以下実施例、比較例を用いて本発明を詳細に説明する。表中の量は、特に断りがない限り重量部を意味する。

【0047】実施例における各成分として、以下のものを用いた。

成分（a）：水添ブロック共重合体（S E P S）

クラレ社製 セブトン4077

スチレンの含有量：30重量%

イソブレンの含有量：70重量%

数平均分子量：260,000

重量平均分子量：320,000

分子量分布：1.23

水素添加率：90%以上

成分（b）：非芳香族系ゴム軟化剤

出光興産社製 ダイアナプロセスオイル PW-90

種類：パラフィン系オイル

重量平均分子量：540

芳香族成分の含有量: 0.1%以下

成分 (c) : パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂

PP 三井石油化学社製 CJ700

種類: PP

MFR: 7 g/10分

結晶化度: Tm 166°C, ΔHm 82 mJ/mg

成分 (d) : グリジルメタクリレート

関東化学株式会社製

成分 (e) : 無水マレイン酸

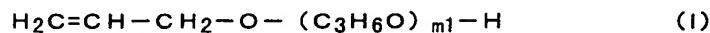
関東化学株式会社製

成分 (f) : 液状ポリブタジエン

出光石油化学工業株式会社製 R-45HT (商標)

官能基として水酸基 (アクリル型1級) と共重合反応性

不飽和二重結合 (1, 4結合: 80%) を持つ。数平均分子量: 2800



h-2: 下記式 (II) の化合物、数平均分子量2,500

018 (商品名)

~3,500、日本油脂株式会社 ユニセーフ PKA-5

【化11】



(15%) の混合物

有機パーオキサイド: 日本油脂社製 パーオキサ25B

(2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン)

架橋助剤: 新中村化学社製 NKエステル IND (2-メチル-1, 8-オクタンジオールジメタクリレート (85%)、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート

参考例で使用した化合物:

X-1: 下記式 (III) の化合物、数平均分子量1,200~

1,800、日本油脂株式会社製 ユニループ DM-18 (商品名)。



X-2: 上記式 (III) の化合物、数平均分子量2,500~

3,500、日本油脂株式会社製 ユニループ DM-40

(商品名)。

【0048】実施例1~36、比較例1~9および参考例1~6

表1~3に示す成分比で、最初に成分 (g) 以外の成分を二軸押出機で混練し、パーオキサイド及び架橋助剤を加えて、混練温度200°C、スクリュー回転350 rpm、押出機吐出量20 kg/時で動的架橋処理をした。その際、比較例1~9の組成物には成分 (h) を配合せず、また、参考例1~6では、化合物X-1又はX-2を配合した。次いで、成分 (g) をサイドフィードして混練した。押出機の出口にGala Industries, Inc. のUnderwater Pelletizing Systemsを備えて、長径約0.3mmの粒状体試料を作成した。測定温度200°Cで、株式会社東洋精機製作所製キャビログラフ1B (キャビラリー径1mm、長さ20mm、剪断力6.08sec-1) にて、粘度を測定した。また、JIS K 6253に従い、硬化1.5秒後の硬度を測定した。得られた結果を表1~3に示す。

【0049】

【表1】

成分 (g) :

熱可塑性ポリエスチル系エラストマー

東レ・デュポン社製 ハイトレル 4068 (商標)

熱可塑性ポリアミド系エラストマー

東レ株式会社製、ペバックス 5533SNOO (商標)

熱可塑性ポリウレタン樹脂

大日本インキ工業株式会社 パンデックス T-8180 (商標)

成分 (h) :

h-1: 下記式 (I) の化合物、数平均分子量1,200~1,800、日本油脂株式会社 ユニセーフ PKA-5014 (商品名)

【化10】

表1

成分	実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例6 実施例7 実施例8 実施例9 実施例10 実施例11 実施例12
(a)SEPS	100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100
(b)ゴム用軟化剤	125 125 125 125 125 125 125 125 125 125 125 125
(c)PP	19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19
(d)グリジルメタルート	5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
(e)無水マレイン酸	5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
(f)液状ポリタジエン	13 13 13 13 12 12 13 13 13 13 13 12
(g)ポリウレタン	1105 1105 644 644 414 414 1105 1105 644 644 414 414
(h)可塑剤 H-1	69 138 46 92 35 69 — — — — — —
— H-2	— — — — — —
有機バーキサイド	3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3
架橋助剤	5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
硬度(HDA)	75 73 72 64 64 62 75 73 72 64 63 61
低剪断力下粘度(Pa.s)	544 400 579 440 600 500 530 385 570 400 594 430

表1(続き)

成分	比較例1	比較例2	比較例3	参考例1	参考例2
(a)SEPS	100	100	100	100	100
(b)ゴム用軟化剤	125	125	125	125	125
(c)PP	19	19	19	19	19
(d) グリシジルメタクリレート	5	5	5	5	5
(e)無水マレイン酸	5	5	5	5	5
(f) 液状ポリブタジエン	13	13	12	13	13
(g)ポリウレタン	1105	644	414	1105	1105
(h) 可塑剤 h-1	—	—	—	X-1を使 用	X-2を使 用
h-2	—	—	—		
有機バーオキサイド	3	3	3	3	3
架橋助剤	5	5	5	5	5
硬度(HDA)	72	72	76	73	73
低剪断力下粘度(Pa.s)	700	696	600	532	450

【0050】

【表2】

表2

成分	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
(a)SEPS	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(b)ゴム用軟化剤	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
(c)PP	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
(d)グリジルメタクリレート	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(e)無水マレイン酸	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(f)液状ポリブタジエン	13	13	13	13	12	12	13	13	13	13	13	12
(g)ポリアミド	1105	1105	844	644	414	414	1105	1105	644	644	414	414
(h)可塑剤 h-1	89	138	46	92	35	69	—	—	—	—	—	—
h-2	—	—	—	—	—	—	69	138	46	92	35	69
有機バーオキサイド	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
架橋助剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硬度(HD)	80	87	88	84	84	82	90	86	87	83	83	80
低剪断力下粘度(Pa.s)	5800	5200	6800	6500	7200	6800	5900	5100	6300	6000	6700	6300

表2(続き)

成分	比較例4	比較例5	比較例6	参考例3	参考例4
(a)SEPS	100	100	100	100	100
(b)ゴム用軟化剤	125	125	125	125	125
(c)PP	19	19	19	19	19
(d)グリシジルメタクリレート	5	5	5	5	5
(e)無水マレイン酸	5	5	5	5	5
(f)液状ポリブタジエン	13	13	12	13	13
(g)ポリアミド	1105	644	414	1105	1105
(h)可塑剤 h-1	—	—	—	X-1を使用	X-2を使用
h-2	—	—	—		
有機バーオキサイド	3	3	3	3	3
架橋助剤	5	5	5	5	5
硬度(HDA)	85	89	96	86	86
低剪断力下粘度(Pa.s)	7600	8150	7200	5750	4850

【0051】

【表3】

表3

成分	実施例25 実施例26 実施例27 実施例28 実施例29 実施例30						実施例31 実施例32 実施例33 実施例34 実施例35 実施例36					
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(a)SEPS	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(b)ゴム用軟化剤	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
(c)PP	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
(d)グリジルメタクリレート	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(e)無水マレイン酸	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(f)液体ポリブジエン	13	13	13	13	12	12	13	13	13	13	12	12
(g)ポリエステル	1105	1105	644	644	414	414	1105	1105	644	644	414	414
(h)可塑剤 h-1	69	138	46	92	35	69	—	—	—	—	—	—
h-2	—	—	—	—	—	—	69	138	46	92	35	69
有機バーオキサイド	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
架橋助剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硬度(HDA)	84	80	78	74	68	64	84	80	76	73	67	64
低剪断力下粘度(Pa.s)	6600	5800	7200	6200	7300	6400	6400	5600	7000	6150	7600	6300

表3(続き)

成分	比較例7	比較例8	比較例9	参考例5	参考例6
(a)SEPS	100	100	100	100	100
(b)ゴム用軟化剤	125	125	125	125	125
(c)PP	19	19	19	19	19
(d)グリシジルメタクリレート	5	5	5	5	5
(e)無水マレイン酸	5	5	5	5	5
(f)液状ポリブタジエン	13	13	12	13	13
(g)ポリエステル	1105	644	414	1105	1105
(h)可塑剤 h-1	—	—	—	X-1を使用	X-2を使用
h-2	—	—	—		
有機バーオキサイド	3	3	3	3	3
架橋助剤	5	5	5	5	5
硬度(HDA)	80	80	78	80	80
低剪断力下粘度(Pa.s)	8350	8650	7900	6350	5350

【0052】本発明における成分(h)を含む組成物と該成分を含まない比較例とを比べると、前者は後者に比べていずれも低剪断力下での粘度が顕著に低い。また、本発明に従う組成物からの成形品においてはブリードアウトが見られなかった。参考例の化合物X-1およびX-2は、末端に2重結合を有しないことを除き、本発明におけるh-1およびh-2とそれぞれほぼ同様の構造および分子量を有する。化合物X-1またはX-2を含有させることにより(参考例1~6)、粘度の低下は見られ

たものの、得られた成形品は、折り曲げられると白化する部分があり、且つ、ブリードアウトが観察された。

【0053】

【発明の効果】以上示したとおり、本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物は、特定の構造を有する成分を含むので、溶融樹脂の流動性が良く、より低い金型温度で成形することができる。さらに、該成分は、成形品でブリードアウトし難い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコト(参考)
// B 29 K 9:06		B 29 K 9:06	
23:00		23:00	
25:00		25:00	
67:00		67:00	
75:00		75:00	
77:00		77:00	
C 08 L 53:02		C 08 L 53:02	